

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK**

(5)

Int. Cl.:

C 08 f, 27/00

E41

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/00

(10)

# Offenlegungsschrift 2 220 147

(11)

Aktenzeichen: P 22 20 147.4

(21)

Anmeldetag: 25. April 1972

(22)

Offenlegungstag: 8. November 1973

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von vernetzten, stabilisierten  
Athylenpolymeraten

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. §16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt:

Glaser, Rudolf, Dr.; Köhnlein, Ernst, Dr.; 6700 Ludwigshafen

DT 2 220 147

Unser Zeichen: O.Z. 29 138 Ks/L

6700 Ludwigshafen, 24.4.1972

Verfahren zur Herstellung von vernetzten, stabilisierten Äthylenpolymerisaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten, stabilisierten Äthylenpolymerisaten durch Mischen von feinteiligen Äthylenpolymerisaten mit einem Peroxid und einem Stabilisator bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts des Äthylenpolymerisates.

Vernetzte, stabilisierte Äthylenpolymerivate oder Formteile daraus werden beispielsweise hergestellt, indem man ein Granulat aus einem Äthylenpolymerisat, das bereits einen Stabilisator enthält, bei Raumtemperatur mit einem flüssigen Peroxid in Beührung bringt. Das Peroxid diffundiert dabei in das Äthylenpolymerisat. Bei diesem Verfahren ist es jedoch erforderlich, daß das Granulat und das Peroxid intensiv miteinander gemischt werden, weil sonst die Peroxidkonzentration des Granulats stark schwankt. Das peroxidhaltige Granulat wird dann in einem Extruder aufgeschmolzen und nach dem Extrudieren vernetzt. Um ein vernetztes, stabilisiertes Polyäthylen herzustellen, war es bisher erforderlich, das Polyäthylen zweimal aufzuschmelzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren aufzuzeigen, bei dem man in einem Verfahrensschritt einen Stabilisator und ein Vernetzungsmittel in ausreichender Homogenität in ein Äthylenpolymerisat einarbeitet und durch anschließendes Erhitzen auf höhere Temperaturen vernetzen kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von  
183/72

vernetzten, stabilisierten Äthylenpolymerisaten durch Mischen von feinteiligen Äthylenpolymerisaten mit einem Peroxid und einem Stabilisator bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Äthylenpolymerisates. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol), 1,1'-Thio-bis(2-hydroxy-6-tertiär-butyl-benzol), Dilauroyl-thiodipropionat und Distearyl-thiodipropionat in einem flüssigen organischen Peroxid oder eine Lösung eines organischen Peroxides, dessen Halbwertszeit bei 140°C mindestens 60 Minuten beträgt, und ein Äthylenpolymerisat kontinuierlich der Einzugszone eines Extruders zuführt, in der Mischzone des Extruders bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mischt und die Mischung nach dem Extrudieren auf Temperaturen zwischen 170 und 230°C erhitzt, so daß eine Vernetzung des Äthylenpolymerisates eintritt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Homo- und Copolymerisate des Äthylens stabilisiert und vernetzt werden. Das in Betracht kommende Polyäthylen wird entweder nach dem Hochdruck- oder nach dem Niederdruckpolymerisationsverfahren hergestellt. Die Dichte des Polyäthylens liegt zwischen 0,918 und 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Es eignen sich auch Copolymerisate des Äthylens mit einer oder mehreren äthylenisch ungesättigten Verbindungen. Als Comonomere eignen sich vor allem Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fumarsäure- und Maleinsäureester, die sich von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, sowie Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die genannten Copolymerisate können auch äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten. Der Schmelzindex der Äthylenpolymerisate beträgt nach ASTM D 1238-65 T (190°/2,16 kg) 0,05 bis 25 g/10 Minuten.

Unter feinteiligen Äthylenpolymerisaten, die gemäß der Erfindung stabilisiert und vernetzt werden, sollen in erster Linie Granulate verstanden werden, deren Teilchengröße zwischen 0,2 und 10 mm, vorzugsweise zwischen 1 bis 6 mm, Durchmesser liegt. Die Teilchen können jede beliebige Form haben, z.B. rund oder zylindrisch sein.

Als Stabilisatoren verwendet man 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol), 1,1'-Thio-bis(2-hydroxy-6-tertiär-butyl-benzol), Dilauroyl-thio-dipropionat und Distearyl-thio-dipropionat. Es handelt sich bei diesen Stabilisatoren um sogenannte Wärmestabilisatoren. Sie bewirken, daß die Äthylenpolymerisate, beispielsweise beim Verarbeiten in der Schmelze, vor Oxidation geschützt werden.

Als Peroxide kommen flüssige Peroxide oder flüssige Lösungen von Peroxiden in Betracht, deren Halbwertszeit bei 140°C mindestens 60 Minuten beträgt. Für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet man vorzugsweise Di-tertiär-butyl-peroxid. Andere in Betracht kommende Peroxide sind z.B. Dicumylperoxid, 1,3-Bis-(tertiär-butylperoxyisopropyl)-benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tertiär-butylperoxyhexan sowie das entsprechende Hexin-3. Zur Phlegmatisierung des Peroxids und zur Verbesserung seiner Lösefähigkeit für Stabilisatoren können statt der reinen Peroxide auch mit einem Lösungsmittel, z.B. im Verhältnis 1 : 1, verdünnte Peroxide angewendet werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester und Ketone. Es ist ferner möglich, ein festes Peroxid in einem flüssigen zu lösen und die Mischung, gegebenenfalls nach Zusatz eines Lösungsmittels, einzusetzen. Bezogen auf das Äthylenpolymerisat verwendet man 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,8 bis 2, Gewichtsprozent eines flüssigen organischen Peroxids.

Einer der oben genannten Stabilisatoren oder auch ein Gemisch der in Betracht kommenden Stabilisatoren wird in einem flüssigen Peroxid gelöst. In der Regel verwendet man Lösungen, die 5 bis 25 Gewichtsprozent eines Stabilisators oder auch Stabilisatorgemisches enthalten. Man kann jedoch auch Lösungen verwenden, in denen 50 Gewichtsprozent eines Stabilisators gelöst sind. Derart konzentrierte stabilisatorhaltige Lösungen kann man herstellen, wenn man den Stabilisator bei höherer Temperatur in einem flüssigen Peroxid auflöst, beispielsweise bei einer Temperatur von 50°C.

Gemäß der Erfindung führt man ein Äthylenpolymerisat oder auch ein Gemisch mehrerer der in Betracht kommenden Äthylenpolymerisate und die Lösung eines Stabilisators oder Stabilisatorgemisches in einem flüssigen organischen Peroxid kontinuierlich der Einzugszone eines Extruders zu. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Einzugszone des Extruders auf Temperaturen unterhalb 80°C gekühlt. Es ist ferner vorteilhaft, einen Extruder zu verwenden, der eine gekühlte und getuete Einzugszone aufweist. Die Mischzone des Extruders wird auf Temperaturen zwischen 100 und 150°C gehalten, so daß sich das Peroxid während des Mischvorgangs noch nicht oder nur unwesentlich zersetzt. Man extrudiert ein Äthylenpolymerisat, das ein flüssiges Peroxid und einen Stabilisator in homogener Verteilung enthält. Diese Mischung wird anschließend auf Temperaturen zwischen 170 und 230°C erhitzt, so daß sich das Peroxid zerstetzt, wobei das Äthylenpolymerisat vernetzt wird. Man kann beispielsweise ein Rohr extrudieren und dieses anschließend vernetzen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auch möglich, Kabelbeschichtungen durchzuführen. Dabei wird die vernetzbare, einen Stabilisator enthaltende Mischung auf einen Leiter extrudiert und bei höherer Temperatur vernetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können ebenso gut auch Schläuche, Hohlkörper und Spritzgußteile hergestellt werden. Nach dem Vernetzen des Äthylenpolymerisates schwitzt der Stabilisator nicht mehr aus. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entsteht durch Verdampfen des Peroxids im Einfülltrichter eine Inertgas-Atmosphäre, die verhindert, daß Luft in den Extruder eingezogen wird. Man erhält dadurch ein Material, das thermisch oxidativ weniger geschädigt ist als bei Zutritt von Luft in die Schnecke des Extruders.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

100 Teile eines Polyäthylens der Dichte  $0,924 \text{ g/cm}^3$  und des Schmelzindex 2 g/10 Minuten und eine Lösung von 0,12 Teilen 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol) und 0,35 Teilen Dilauroyl-thio-dipropionat in 1,5 Teilen Di-tertiär-butylperoxid werden kontinuierlich der Einzugszone eines Einschneckenextruders zugeführt. Der Durchmesser des Extruders beträgt 20 mm, das Verhältnis L : D 20. Die Temperatur in der Einzugszone beträgt  $100^\circ\text{C}$ , die höchste Temperatur in der Mischzone des Extruders  $125^\circ\text{C}$ . Die homogene Mischung wird durch eine Düse von 4 mm Durchmesser ausgepreßt und zu 4 mm langen zylindrischen Teilchen zerteilt. Aus dem Granulat wird bei  $190^\circ\text{C}$  durch 10-minütiges Pressen eine Platte hergestellt. Dabei tritt durch den Zerfall des Di-tertiär-butylperoxids Vernetzung des Polyäthylens ein. Man erhält eine homogene vernetzte, gegen Wärme stabilisierte Platte aus Polyäthylen. Der Quellwert des vernetzten Polyäthylens beträgt 6,6. Der Quellwert wird bestimmt, indem man den Probekörper 2 Stunden mit siedendem Xylol behandelt. Man gibt das Gewichtsverhältnis des gequollenen zum unbehandelten Probekörper an.

Aus der Preßplatte ausgestanzte Probekörper werden bei  $150^\circ\text{C}$  in Luft gealtert. Die Versprödung - erkennbar am Auftreten verfärbter spröder Bereiche - setzt nach 20 Tagen ein. Zum Vergleich wurde ein unstabilisiertes vernetztes Polyäthylen diesem Test unterworfen. Die Probekörper wurden dabei innerhalb eines Tages zerstört.

Beispiel 2

Dem in Beispiel 1 angegebenen Extruder wird kontinuierlich auf 100 Teile Polyäthylen, das eine Dichte von  $0,924 \text{ g/cm}^3$  und einen Schmelzindex von 2 g/10 Minuten hat, eine Lösung von 0,4 Teilen 1,1'-Thio-bis-(2-hydroxy-6-tertiär-butyl-benzol) in 1,5 Teilen Di-tertiär-butylperoxid zugeführt. Die Temperatur in der Einzugszone beträgt  $100^\circ\text{C}$ , die höchste Temperatur in der Mischzone  $125^\circ\text{C}$ . Das Extrudat wird granuliert und bei  $190^\circ\text{C}$  zu

Platten gepreßt. Die Preßzeit beträgt 10 Minuten. Anschließend wurde der Quellwert der vernetzten Polyäthylenplatte bestimmt, er betrug 6,9. Im Alterungstest nach Beispiel 1 beginnt die Versprödung nach 30 Tagen.

### Beispiel 3

Dem in Beispiel 1 angegebenen Extruder wird kontinuierlich auf 100 Teile Polyäthylen, das eine Dichte von  $0,920 \text{ g/cm}^3$  und einen Schmelzindex von  $2 \text{ g}/10 \text{ Minuten}$  hat, eine Lösung bestehend aus 0,12 Teilen 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol), 0,35 Teilen Dilauroyl-thio-dipropionat, 2,0 Teilen Dicumylperoxid und 0,5 Teilen Aceton zugeführt. Die Temperatur in der Einzugszone beträgt  $100^\circ\text{C}$ , die höchste Temperatur in der Mischzone  $120^\circ\text{C}$ . Das Extrudat, ein 4 mm dicker Strang, wird granuliert und bei  $180^\circ\text{C}$  zu Platten gepreßt. Die Preßzeit beträgt 10 Minuten.

An der vernetzten Preßplatte wird der Quellwert bestimmt; er beträgt 8,0. Im Alterungstest nach Beispiel 1 treten die ersten versprödeten Bereiche nach 18 Tagen auf.

### Beispiel 4

Einer gekühlten und genuteten Einzugszone eines Extruders, dessen Schneckendurchmesser 60 mm und dessen Länge  $20 \text{ D}$  beträgt, werden kontinuierlich auf 100 Teile eines Polyäthylens, das eine Dichte von  $0,924 \text{ g/cm}^3$  und einen Schmelzindex von  $2 \text{ g}/10 \text{ Minuten}$  hat, 0,12 Teile 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol) und 0,35 Teile Dilauroyl-thio-dipropionat, gelöst in 1,5 Teilen Di-tertiär-butylperoxid, zugeführt. Die Temperatur in der Einzugszone beträgt  $50^\circ\text{C}$ , die höchste Temperatur in der Mischzone  $130^\circ\text{C}$ . Die homogene Mischung wird zu einem Rohr extrudiert. Das Rohr wird zerkleinert und in einer Presse bei einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  vernetzt. An der gleichmäßigen Transparenz der Preßplatte zeigt sich die homogene Verteilung von Peroxid und Stabilisatoren. Der Quellwert (wie in Beispiel 1 bestimmt) beträgt 6,0. In Luft bei  $150^\circ\text{C}$  gealtert beginnt die Versprödung nach 20 Tagen; nach 25 Tagen ist 50 % der Probefläche versprödet.

309845 / 0620

Beispiel 5

Dem in Beispiel 3 beschriebenen Extruder werden auf 100 Teile eines Polyäthylens der Dichte  $0,924 \text{ g/cm}^3$  und des Schmelzindex 2 g/10 Minuten kontinuierlich 0,4 Teile 1,1'-Thio-bis-(2-hydroxy-6-tertiär-butyl-benzol), gelöst in 1,5 Teilen Di-tertiär-butyl-peroxid, zugeführt. Die Temperatur in der Einzugszone beträgt  $50^\circ\text{C}$ , die Temperatur in der Mischzone  $128^\circ\text{C}$ . Die homogene Mischung wird zu einem Rohr extrudiert.

Wie in Beispiel 3 wurden aus dem Rohr vernetzte Probekörper hergestellt. Quellwert 6,5. Wenn die Probekörper in Luft bei  $150^\circ\text{C}$  gealtert werden, beginnt die Versprödung nach 30 Tagen.

Patentansprüche

3. Verfahren zur Herstellung von vernetzten, stabilisierten Äthylenpolymerisaten durch Mischen von feinteiligen Äthylenpolymerisaten mit einem Peroxid und einem Stabilisator bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Äthylenpolymerisates, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tertiär-butyl-1-phenol), 1,1'-Thio-bis-(2-hydroxy-6-tertiär-butyl-benzol), Dilauroyl-thio-dipropionat und Distearyl-thio-dipropionat in einem flüssigen organischen Peroxid oder einer Lösung eines organischen Peroxids, dessen Halbwertszeit bei 140°C mindestens 60 Minuten beträgt, und ein Äthylenpolymerisat kontinuierlich der Einzugszone eines Extruders zuführt, in der Mischzone des Extruders bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C mischt und die Mischung nach dem Extrudieren auf Temperaturen zwischen 150 und 250°C erhitzt, so daß eine Vernetzung des Äthylenpolymerisates eintritt.
2. Kontinuierliches Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der Einzugszone des Extruders unterhalb von 80°C liegt.
3. Kontinuierliches Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssiges organisches Peroxid Di-tertiär-butylperoxid einsetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

309845 / 0620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**